

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 796 830 A1

(12)

EÜROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
24.09.1997 Patentblatt 1997/39

(51) Int. Cl.⁶: C04B 38/00, F01N 3/28,
F01N 3/20

(21) Anmeldenummer: 96104647.1

(22) Anmeldetag: 23.03.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE ES FR GB GR IE IT LI NL PT SE

(71) Anmelder:

• Thomas Josef Helmbach GmbH & Co.
D-52353 Düren (DE)

• Vereinigung zur Förderung des Instituts für Prozess-
und Anwendungstechnik Keramik an der RWT
H Aachen e.V.
52072 Aachen (DE)

(72) Erfinder:

- Maler, Horst R., Prof. Dr. Ing.
52076 Aachen (DE)
- Schumacher, Uwe, Dipl. Ing.
52224 Stolberg (DE)
- Best, Walter, Dr.
52351 Düren (DE)
- Schäfer, Wolfgang, Dipl. Ing.
Düren (DE)

(74) Vertreter: Paul, Dieter-Alfred, Dipl.-Ing.
Fichtestrasse 18
41464 Neuss (DE)

(54) Poröser durchströmbarer Formkörper sowie Verfahren zu seiner Herstellung

(57) Ein poröser durchströmbarer Formkörper insbesondere zum Abscheiden von Dieselrußpartikeln aus dem Abgas eines Dieselmotors besteht aus einem wechselseitig verschlossenen Wabenkörper aus Siliciumcarbid mit folgenden Merkmalen:

Wanddicke: 1,25 ± 0,5 mm;
Porosität: 55 bis 60 %;
mittlerer Porendurchmesser: 25 bis 70 µm;
spezifische Permeabilität: 20 bis 100 nPm.

Einem Verfahren zur Herstellung wird ein Ausgangspulver aus Silicium oder eine Mischung aus Silicium mit Anteilen an Siliciumcarbid und/oder Kohlenstoff zusammen mit einem verkokbaren organischen Binder zu einem Grünkörper geformt, der dann in einer Inertgasatmosphäre einem Verkokungsbrand unterzogen wird, wonach der so entstandene Formkörper in Anwesenheit von Stickstoff oder eines stickstoffhaltigen Inertgases auf eine solche Temperatur erhitzt wird, daß das freie Silicium mit dem Kohlenstoff in einem Reaktionsbrand zu Siliciumcarbid umgesetzt wird. Zusätzlich wird ein Rekristallisationsbrand oberhalb von 2000°C durchgeführt.

EP 0 796 830 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen porösen durchströmbar-
 en Formkörper insbesondere zum Abscheiden von
 Dieselrußpartikeln aus dem Abgas eines Dieselmotors,
 bestehend aus einem wechselseitig verschlossenen
 Wabenkörper aus Siliciumcarbid. Ferner betrifft die
 Erfindung ein Verfahren zur Herstellung solcher Form-
 körper, bei dem ein Ausgangspulver aus Silicium oder
 einer Mischung aus Silicium mit Anteilen an Siliciumcar-
 bid und/oder Kohlenstoff zusammen mit einem verkok-
 baren organischer Binder zu einem Grünkörper
 geformt, insbesondere stranggepreßt wird, der dann in
 einer Inertgasatmosphäre einem Verkokungsbrand
 unterzogen wird, wonach der so entstandene Formkörper
 in Anwesenheit von Stickstoff oder eines stickstoff-
 haltigen Inertgases auf eine solche Temperatur erhitzt
 wird, daß das freie Silicium mit dem Kohlenstoff in
 einem Reaktionsbrand zu Siliciumcarbid umgesetzt
 wird.

Als Filterelemente, aber auch als Träger für Kataly-
 satoren gewinnen keramische Formkörper zuneh-
 mende Bedeutung, insbesondere was die Filtrierung
 von heißen Gasen angeht, da solche Formkörper
 außerordentlich temperaturbeständig sind. Dabei hat
 man vor allem die Entfernung von Rußpartikeln im
 Abgas von Dieselmotoren im Auge, da man diesen
 Rußpartikeln cancerogene Wirkungen zuschreibt.

Als besonders geeignet erweist sich der Werkstoff
 Siliciumcarbid. Er ist chemisch stabil und hat eine hohe
 Temperatur- und Temperaturwechselbeständigkeit.
 Trotz einer Reihe von Versuchen macht es jedoch nach
 wie vor Schwierigkeiten, aus diesem Werkstoff einen
 allen Anforderungen gerecht werdenden Formkörper
 herzustellen. Dabei werden unterschiedliche Wege
 beschritten.

Bei dem gattungsgemäßen Verfahren nach der DE-
 C-41 30 630 wird ein Ausgangspulver aus Silicium oder
 aus Silicium und Kohlenstoff und/oder α -Siliciumcarbid
 gebildet. Zusammen mit einem verkokbaren organi-
 schen Binder und einem Lösungsmittel, vorzugsweise
 Wasser, wird ein Grünkörper beispielsweise durch
 Strangpressen geformt, der dann in einer in Inertgasat-
 mosphäre oder im Vakuum durch Aufheizen auf eine
 Temperatur im Bereich von 600 bis 1000°C verkocht
 wird. Anschließend wird der so entstandene Formkörper
 einem Reaktionsbrand im Temperaturbereich zwi-
 schen 1400 und 2000°C unterzogen. Dabei wird das
 Silicium mit dem Kohlenstoff zu β -Siliciumcarbid umge-
 setzt.

Für den Einsatz bei Dieselmotoren ist es wichtig,
 daß die sich am Formkörper abgelagerten Rußteilchen
 in regelmäßigen Abständen abgereinigt werden, damit
 der Durchströmwiderstand nicht zu hoch wird. Hierzu
 werden die Rußteilchen abgebrannt, indem der Form-
 körper durch Anlegen eines elektrischen Stroms ent-
 sprechend aufgeheizt wird. Siliciumcarbid hat allerdings
 einen relativ hohen Widerstand, so daß hohe Spannun-
 gen notwendig wären, um den Formkörper auf eine ent-

sprechende Temperatur aufzuheizen. Deshalb
 beeinflußt man die elektrische Leitfähigkeit von Silici-
 umcarbid durch Dotierung mit verschiedenen Stoffen,
 insbesondere Stickstoff. Bei dem oben beschriebenen
 Verfahren geschieht dies entweder durch Zugabe einer
 geeigneten Verbindung in dem Pulver oder mittels
 Durchführung des Reaktionsbrands in einer Stickstoff-
 oder stickstoffhaltigen Atmosphäre.

In der Praxis sind dem vorbeschriebenen Verfahren
 Grenzen gesetzt. Die mit diesem Verfahren erreichbare
 Porenstruktur ermöglicht eine befriedigende Durch-
 strömbarkeit nur dann, wenn außerordentlich geringe
 Wandstärken unter 1 mm vorgesehen werden. Schon
 bei der Herstellung des Grünkörpers machen so
 geringe Wandstärken Schwierigkeiten. Noch gravieren-
 der ist der Umstand, daß ein solcher Formkörper keine
 ausreichende Festigkeit hat. Dabei ist zu berücksichti-
 gen, daß ein solcher Formkörper gerade im Einsatz an
 Dieselmotoren erheblichen Erschütterungen ausge-
 setzt ist.

Um eine den Anforderungen gerecht werdende
 Durchströmbarkeit mit ausreichender Festigkeit zu ver-
 wirklichen, hat man Versuche mit einer zweiten Variante
 des vorbeschriebenen Verfahrens angestellt. Bei dieser
 Variante wird zunächst ein Granulat gebildet, das dann
 durch quasi-isostatische Verpressung zu dem Grünkör-
 per geformt wird. Abgesehen davon, daß dies einen
 zusätzlichen Verfahrensschritt erfordert, fallen hierbei
 Wandstärken im Zentimeter-Bereich an. Zwar lassen
 sich die Wandstärken durch spanabhebende Bearbei-
 tung verringern, jedoch aus Stabilitätsgründen allenfalls
 auf die Hälfte. Auch dann ist das Bauvolumen pro Filter-
 fläche relativ groß, zumal mit diesem Verfahren nur ein-
 fache Rohrgeometrien verwirklichtbar sind. Hinzu
 kommt, daß der Energiebedarf für die Regeneration
 selbst dann hoch ist, wenn der spezifische Widerstand
 durch Dotierung mit Stickstoff herabgesetzt wird. Im
 übrigen macht die nachträgliche Bearbeitung des Form-
 körpers die Herstellung noch aufwendiger.

Ein anderer Weg wird bei dem Verfahren gemäß
 der EP-A-0 336 883 gegangen. Soweit dort Siliciumcar-
 bid-Formkörper vorgeschlagen werden, wird als Aus-
 gangsmaterial primäres Siliciumcarbidpulver im
 Korngrößenbereich 75 bis 170 μ m verwendet. Aus dem
 Pulver wird zusammen mit einem Binder ein Grünkör-
 per geformt, der anschließend auf eine Temperatur zwi-
 schen 1500 bis 1900°C erhitzt wird, um den Binder zu
 entfernen oder zu härten, um die Siliciumcarbid-Partikel
 durch Fremdphase aneinanderzubinden.

Auch mit diesem Verfahren können keine befriedi-
 gende Formkörper hergestellt werden. Durch die
 Fremdphase werden die thermische und chemische
 Beständigkeit negativ beeinflusst. Eine hohe Festigkeit
 oder eine elektrische Leitfähigkeit kann nicht erzeugt
 werden. Bei der Sinterung tritt üblicherweise eine
 lineare Schwindung von 15 % und mehr auf mit der
 Folge, daß die Herstellung maßgenauer und verzug-
 freier Geometrien schwierig ist. Die Durchströmbarkeit
 ist auch bei Verwendung relativ grober SiC-Partikel

nicht befriedigend, es sei denn, man geht auch hier auf sehr dünne, den Stabilitätsanforderungen nicht genügende Wandstärken über. Die Korngröße der Siliciumpartikel kann andererseits nicht beliebig vergrößert werden, da auch dies zu Festigkeitsproblemen führt. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß Siliciumcarbid-Pulver außerordentlich abrasiv wirkt, was zu hohem Verschleiß bei der Masseaufbereitung, der Extrusion und eventueller Bearbeitungsschritte führt.

Bei dem Verfahren nach der WO 93/13303 werden als Ausgangsmaterial Siliciumcarbid-Partikel in einer bimodalen Kornverteilung verwendet, und zwar etwa 70 Gew.-% Grobkorn in einem Größenbereich zwischen 35 und 125 µm und etwa 4 bis 13 % Feinkorn im Größenbereich 0,3 bis 2 µm. Nach Zusatz eines Binders wird ein Grünkörper geformt, der auf 300 bis 500°C erhitzt wird, um den Binder wegzubrennen. Anschließend wird der so gebildete Formkörper auf eine Temperatur oberhalb von 2200°C bis 2600°C erhitzt, um das Feinkorn zu zersetzen. Das Zersetzungsprodukt setzt sich in einem Verdampfungs-Kondensationsmechanismus als Sublimat an den Berührungspunkten der groben Partikel ab und schafft somit feste Brücken zwischen diesen Partikeln.

Dieses Verfahren hat zwar den Vorzug, daß keine Schwindung auftritt, so daß sich Formkörper mit guter Durchströmbarkeit und Stabilität herstellen lassen. Nachteilig ist jedoch, daß für die Inangasetzung des Verdampfungs-Kondensationsmechanismus außerordentlich hohe Temperaturen im Bereich 2500°C erforderlich sind, was einen entsprechenden Energieaufwand zur Folge hat. Außerdem erzeugt das Ausgangsmaterial auch hier hohen Verschleiß bei der Masseaufbereitung, der Extrusion des Formkörpers und eventueller Bearbeitungsschritte. Das in jedem Fall erforderliche Feinkorn ist relativ teuer. Durch die bimodale Kornverteilung besteht bei der Herstellung die Gefahr einer "Phasentrennung".

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Formkörper insbesondere für die Abscheidung von Dieselrußpartikel bereitzustellen, der optimale Eigenschaften mit Blick auf Filterwirksamkeit, Durchströmbarkeit, Festigkeit und elektrischen Widerstand hat. Ferner ist die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zu konzipieren, mit dem sich ein solcher Formkörper reproduzierbar und zudem mit geringem Verschleiß bei der Herstellung des Grünkörpers fertigen läßt.

Der erste Teil dieser Aufgabe wird erfindungsgemäß durch einen Formkörper aus einem an den Enden wechselseitig verschlossenen Wabenkörper gelöst, der durch folgende Merkmale gekennzeichnet ist:

Wandstärke:	1,25 ± 0,5 mm;
Porosität:	55 bis 60 %;
mittlerer Porendurchmesser:	25 bis 70 µm;
spezifische Permeabilität:	20 bis 100 nPm.

Dabei ist unter einem wechselseitig verschlossenen Wabenkörper ein solcher zu verstehen, wie er sich

beispielsweise aus den Figuren 5 und 6 der EP 0 336 883 ergibt und der dadurch gekennzeichnet ist, daß abwechselnd Wabenkanäle auf der Anström- und abwechselnd auf der Abströmseite jeweils endseitig geschlossen ausgebildet sind, so daß das jeweils zu reinigende Gas durch die seitlichen Kanalwände hindurchtreten muß. Der erfindungsgemäße Formkörper hat eine für die rauen Bedingungen am Dieselmotor ausreichende Festigkeit und andererseits eine hohe Durchströmbarkeit mit geringem Druckverlust.

In Ausbildung der Erfindung ist vorgesehen, daß der spezifische elektrische Widerstand r des Formlings in einem bestimmten Bereich eingestellt werden soll, und zwar vorzugsweise zwischen r_{\min} und r_{\max} entsprechend nachstehender Formel:

$$r_{\min} = \frac{P_{\text{soll}}}{I_{\text{max}}^2} \times \frac{A_g}{l}$$

$$r_{\max} = \frac{U_{\text{max}}^2}{P_{\text{soll}}} \times \frac{A_g}{l}$$

Dabei sind

P_{soll}	die erforderliche elektrische Heizleistung,
I_{max}	die maximal tolerierbare Stromstärke,
U_{max}	die maximal tolerierbare Spannung,
A_g	die stromdurchflossene Querschnittsfläche des Formkörpers und
l	die stromdurchflossene Länge des Formkörpers,

wobei P_{soll} kleiner oder gleich sein soll als $U_{\text{max}} \times I_{\text{max}}$. Dabei sind unter tolerierbarer Spannung und Stromstärke diejenigen Werte zu verstehen, die unter den jeweiligen anwenderspezifischen Bedingungen nicht überschritten werden sollen oder können. Vorzugsweise sollte der spezifische elektrische Widerstand r des Formkörpers im Bereich von 0,1 bis 3 Ohm x cm liegen.

Zur Einstellung des elektrischen Widerstands eignen sich Verbindungen und/oder Elemente der dritten und fünften Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems. Sie können dem Formkörper zugegeben werden. Ein in Frage kommendes Element ist Bor, das der Formkörper in einer Menge von 0,05 bis 1,0 Gew.-% enthalten sollte, wobei sich diese Menge auf das Element Bor selbst bezieht, auch wenn das Bor - was zweckmäßig ist - in Form einer Verbindung vorliegt, beispielsweise als Borcarbid.

Um einen Formkörper der vorbeschriebenen Art herstellen zu können, wird nach der Erfindung ein Verfahren vorgeschlagen, das auf dem oben zuerst beschriebenen Verfahren gemäß der DE-C-41 30 630 basiert. Erfindungsgemäß wird bei diesem Verfahren jedoch ein Rekristallisationsbrand oberhalb von 2000°C, vorzugsweise im Bereich von 2100 bis 2300°C,

durchgeführt. Der Rekristallisationsbrand bewirkt ein deutliches Porenwachstum mit der Folge, daß die Durchströmbarkeit wesentlich verbessert wird. Dies bedeutet, daß die spezifische (werkstoffbezogene) Durchströmbarkeit im Vergleich zu den Formkörpern gemäß der DE-C-41 30 630 (ohne Granulataufbau) wesentlich höher, d. h. günstiger ist. Im Vergleich zu nach der WO93/13303 hergestellten Formkörpern, die mit sehr geringen Wandstärken hergestellt werden müssen, damit sie noch gut durchströmbar sind und zur Dieselrußfiltration noch sinnvoll eingesetzt werden können, können durch das erfindungsgemäße Verfahren hochstabile Formkörper mit wesentlich größeren Wanddicken realisiert werden, die bei gleichem Durchströmwiderstand auch rauen Einsatzbedingungen gewachsen sind. Auch wird der Durchströmwiderstand der angelagerten Rußschicht hierdurch begünstigt. Der Rekristallisationsbrand erhöht zudem die Abriebfestigkeit des Formkörpers und hat ferner den Vorteil, daß eine bessere Homogenität des Werkstoffs erreicht wird, was günstig insbesondere für den elektrischen Widerstand ist.

Der Reaktions- und der Rekristallisationsbrand können in einem Zug durchgeführt werden, indem der Formkörper kontinuierlich auf die Temperatur des Rekristallisationsbrands gebracht wird. Möglich ist jedoch auch, daß zunächst der Reaktionsbrand und dann - vorzugsweise unmittelbar anschließend - der Rekristallisationsbrand durchgeführt wird. Diese Verfahrensführung bietet mehr Flexibilität insbesondere mit Blick auf eine Verfahrensführung, bei der Schwindungen vermieden werden. Der Reaktionsbrand wird gewöhnlich bei 1400 bis 1900°C, vorzugsweise bei 1700 bis 1900°C durchgeführt.

Besonders vorteilhaft läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren ohne Primär-Siliciumcarbid im Ausgangspulver anwenden. Der durch den Rekristallisationsbrand erzielbare Effekt des Porenwachstums und damit der Verbesserung der Durchströmbarkeit ist dann nämlich am ausgeprägtesten. Sofern die Festigkeit und der Abriebwiderstand des so hergestellten Formkörpers nicht ausreichend ist, kann es jedoch zweckmäßig sein, dem Ausgangspulver Primär-Siliciumcarbid zuzumischen, und zwar in möglichst homogener Verteilung. Um die Mundstücke von Extrusionsaggregaten, die für die Herstellung von Wabenkörpern außerordentlich teuer sind, sowie die Aufbereitungs-, Extrusions- und eventuelle Grünbearbeitungsaggregate zu schonen, ist jedoch nach der Erfindung vorgeschlagen, den Anteil an Primär-Siliciumcarbid im Ausgangspulver auf maximal 25 % zu begrenzen. Dafür spricht auch der Umstand, daß der Effekt des Porenwachstums mit zunehmendem Primär-Siliciumcarbidgehalt im Ausgangspulver abnimmt. Im übrigen läßt sich mit Hilfe der Zugabe von Primär-Siliciumcarbid die elektrische Leitfähigkeit beeinflussen.

Als Binder kommen insbesondere solche aus der Gruppe der Kohlehydrate oder deren Modifizierungen in Frage. Als besonders geeignet hat sich Stärke, vor

allem modifizierte Stärke, herausgestellt. Sie hat durch eine hohe Kohlenstoffausbeute den Vorzug, daß die von ihr beim Verkoken gebildeten Kohlenstoffbrücken für gute Bindekräfte im thermischen Prozeß sorgen und so die Schwindung beim Verkoken minimal hält, was der Durchströmbarkeit des fertigen Formkörpers zugute kommt.

Der Binder kann bei der Mischung des Ausgangspulvers in Pulverform zugegeben werden. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, einen bei Raumtemperatur flüssigen Binder zu verwenden. Vorzugsweise sollte der Binder wasserlöslich sein. Der Anteil des Binders ist zweckmäßigerweise so eingestellt, daß der gesamte Kohlenstoff in einem stöchiometrischen Verhältnis zum freien Silicium in dem Ausgangspulver liegt.

Aus den schon oben genannten Gründen sollte dem Ausgangspulver zusätzlich einen die elektrische Leitfähigkeit erhöhenden Zusatz in einer Menge der Ausgangsmischung zugemischt werden, daß der spezifische elektrische Widerstand zwischen r_{\min} und r_{\max} entsprechend der vorstehenden Formel liegt, insbesondere im Bereich von 0,01 bis 3,0 Ohm x cm. Dabei sollte der Zusatz aus Verbindungen und/oder Elementen der dritten und fünften Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems bestehen. Insbesondere kommen Borverbindungen in Frage, die in einer solchen Menge zugegeben werden sollten, daß das elementare Bor in einer Menge von 0,05 bis 1,0 Gew.-% in der Ausgangsmischung vorliegt. Soweit der Zusatz in Pulverform zugemischt wird, sollte die Korngröße nicht über 10 µm liegen.

Schließlich ist nach der Erfindung vorgesehen, daß freies Silicium und/oder Kohlenstoff in einer mittleren Korngröße verwendet wird, die im Bereich 10 bis 70 µm liegt.

Patentansprüche

1. Poröser durchströmbarer Formkörper insbesondere zum Abscheiden von Dieselrußpartikeln aus dem Abgas eines Dieselmotors, bestehend aus einem wechselseitig verschlossenen Wabenkörper aus Siliciumcarbid, gekennzeichnet durch folgende Merkmale:

Wanddicke:	1,25 ± 0,5 mm;
Porosität:	55 bis 60 %;
mittlerer Porendurchmesser:	25 bis 70 µm;
spezifische Permeabilität:	20 bis 100 nPm.

2. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der spezifische elektrische Widerstand r des Formkörpers eingestellt ist zwischen

$$r_{\min} = \frac{P_{\text{soß}}}{I_{\text{max}}^2} \times \frac{A_g}{l}$$

$$r_{\max} = \frac{U_{\max}^2}{P_{\text{soll}}} \times \frac{A_q}{l}$$

wobei

P_{soll} die erforderliche elektrische Heizleistung,
 I_{\max} die maximal tolerierbare Stromstärke,
 U_{\max} die maximal tolerierbare Spannung,
 A_q die stromdurchflossene Querschnittsfläche des Formkörpers und
 l die stromdurchflossene Länge des Formkörpers

und wobei P_{soll} kleiner oder gleich $U_{\max} \times I_{\max}$ ist.

3. Formkörper nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet, daß der spezifische elektrische Widerstand r des Formkörpers im Bereich von $\emptyset,1$ bis $3 \text{ Ohm} \times \text{cm}$ liegt. 15
4. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper Verbindungen und/oder Elemente der dritten und fünften Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems enthält. 20
5. Formkörper nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper Bor in einer Menge von $\emptyset,05$ bis $1,0 \text{ Gew.}\%$ enthält. 25
6. Verfahren zur Herstellung poröser, durchströmbarer Formkörper aus Siliciumcarbid, bei dem ein Ausgangspulver aus Silicium oder eine Mischung aus Silicium mit Anteilen an Siliciumcarbid und/oder Kohlenstoff zusammen mit einem verkockbaren organischen Binder zu einem Grünkörper geformt, insbesondere stranggepreßt wird, der dann in einer Inertgasatmosphäre einem Verkockungsbrand unterzogen wird, wonach der so entstandene Formkörper in Anwesenheit von Stickstoff oder eines stickstoffhaltigen Inertgases auf eine solche Temperatur erhitzt wird, daß das freie Silicium mit dem Kohlenstoff in einem Reaktionsbrand zu Siliciumcarbid umgesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß ein Rekristallisationsbrand oberhalb von 2000°C durchgeführt wird. 30
7. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet, daß der Rekristallisationsbrand bei 2100 bis 2300°C durchgeführt wird. 35
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7,
dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper kontinuierlich auf die Temperatur des Rekristallisationsbrands gebracht wird. 40
9. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7,
dadurch gekennzeichnet, daß zunächst der Reakti- 45

onsbrand und dann der Rekristallisationsbrand durchgeführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet, daß sich der Rekristallisationsbrand unmittelbar an den Reaktionsbrand anschließt. 5
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10,
dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktionsbrand bei 1400 bis 1900°C , vorzugsweise bei 1700 bis 1900°C durchgeführt wird. 10
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 11,
dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Primärsiliciumcarbid im Ausgangspulver kleiner oder gleich $25 \text{ Gew.}\%$ ist. 15
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 12,
dadurch gekennzeichnet, daß als Binder ein solcher aus der Stoffklasse der Kohlehydrate oder deren Modifizierungen verwendet wird. 20
14. Verfahren nach Anspruch 13,
daß als Binder modifizierte Stärke verwendet wird. 25
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 14,
dadurch gekennzeichnet, daß der Binder dem Ausgangspulver ebenfalls in Pulverform zugegeben wird. 30
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 11,
dadurch gekennzeichnet, daß ein bei Raumtemperatur flüssiger Binder verwendet wird. 35
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 13,
dadurch gekennzeichnet, daß ein wasserlöslicher Binder verwendet wird. 40
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 14,
dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Binders so eingestellt wird, daß der gesamte Kohlenstoff auch unter Berücksichtigung des im Binder enthaltenen Kohlenstoffs in einem Bereich von $\emptyset,8$ bis $1,2$ des stöchiometrischen Verhältnisses zum freien Silicium im Ausgangspulver liegt. 45
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 15,
dadurch gekennzeichnet, daß dem Ausgangspulver ein die elektrische Leitfähigkeit erhöhender Zusatz in einer Menge zugemischt wird, daß der spezifische elektrische Widerstand im Bereich von $\emptyset,1$ bis $3 \text{ Ohm} \times \text{cm}$ zu liegen kommt. 50
20. Verfahren nach Anspruch 19,
dadurch gekennzeichnet, daß als Zusatz wenigstens eine Verbindung und/oder ein Element der dritten und fünften Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems zugegeben wird. 55

21. Verfahren nach Anspruch 20,
dadurch gekennzeichnet, daß als Zusatz eine Bor-
verbindung verwendet wird.

22. Verfahren nach Anspruch 21,
dadurch gekennzeichnet, daß die Borverbindung in
einer Meng zugegeben wird, daß Bor in der Aus-
gangsmischung in einer Menge von 0,05 bis 1,0
Gew.-% vorliegt.

5

10

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 22,
dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz in Pulver-
form in einer Korngröße zugegeben wird, die nicht
über 10 µm liegt.

15

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 23,
dadurch gekennzeichnet, daß freies Silicium
und/oder Kohlenstoff in einer mittleren Korngröße
verwendet wird, die im Bereich von 10 bis 70 µm
liegt.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 10 4647

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	DE-A-44 13 127 (FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH) * Spalte 2, Zeile 15 - Zeile 45; Beispiel 2 *	1,3-6	C04B38/00 F01N3/28 F01N3/20
D,A	DE-A-41 30 630 (FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH) * das ganze Dokument *	1,6	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9521 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class H06, AN 95-157984 XP002012249 & JP-A-07 080 226 (IBIDEN CO LTD) , 28.März 1995 * Zusammenfassung *	1,3,4	
D,A	EP-A-0 336 883 (STOBBE PER) * Beispiel 3 *	1	
A	DE-A-33 05 529 (KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GMBH) * Seite 5, Zeile 10 - Seite 6, Zeile 18 *	1,6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C04B F01N
A	DE-A-35 16 587 (IBIDEN K.K.) * Seite 5, Zeile 33 - Seite 6, Zeile 27 * * Seite 19, Zeile 15 - Seite 20, Zeile 22 * * Seite 22, Zeile 9 - Zeile 24 * -/-	1,6	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchant DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 2.September 1996	Prüfer Theodoridou, E
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur		I: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument A: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 (1.1.92) (P0403)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 10 4647

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 113, no. 26, 24.Dezember 1990 Columbus, Ohio, US; abstract no. 236530a, XP000184715 * Zusammenfassung * & JP-A-02 097 472 (IBIDEN CO. LTD) 10.April 1990	1,6,7,11	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 4, 22.Januar 1990 Columbus, Ohio, US; abstract no. 24716v, XP000154836 * Zusammenfassung * & JP-A-01 145 378 (IBIDEN CO. LTD) 30.November 1987	1,4-7	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchierart DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 2.September 1996	
		Prüfer Theodoridou, E	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 190 (12/93) (P/CU)